

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift  
⑪ DE 3030513 A1

⑤① Int. Cl. 3:  
C08 G 18/79  
C 09 D 3/72  
C 09 D 5/42

②① Aktenzeichen: P 30 30 513.6  
②② Anmeldetag: 13. 8. 80  
④③ Offenlegungstag: 18. 3. 82

Reinhold's Eigentum

⑦① Anmelder:  
Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl, DE

⑦② Erfinder:  
Disteldorf, Josef, Dipl.-Chem. Dr.; Hübel, Werner,  
Dipl.-Chem. Dr.; Wolf, Elmar, Dipl.-Chem. Dr., 4690 Herne,  
DE

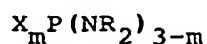
DE 3030513 A1

⑤④ Verfahren zur Herstellung eines Isocyanuratfreien Uretidions aus Isophorondiisocyanat sowie das danach hergestellte Uretidion

DE 3030513 A1

## Patentansprüche:

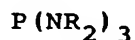
1. Verfahren zur Herstellung eines praktisch isocyanurat-  
freien Uretidions aus Isophorondiisocyanat, welches  
in der Hitze zu über 98 % wieder in Isophorondiiso-  
cyanat rückspaltbar ist,  
5 dadurch gekennzeichnet,  
daß man Isophorondiisocyanat gegebenenfalls in einem  
inerten organischen Lösungsmittel mit Hilfe eines  
Katalysators der allgemeinen Formel



- 10 wobei  $m = 0, 1, 2$   
 $X$ : Cl, OR, R  
 $R$ : gleiche oder verschiedene Alkyl-,  
Aralkyl-, gegebenenfalls alkyl-  
substituierte Cycloalkylreste und  
15 2(R-1 H) Bestandteile eines  
gemeinsamen Ringes bedeuten,

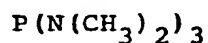
- bei Temperaturen von 0-80°C, vorzugsweise 10-30°C,  
dimerisiert, und das gebildete 1,3-Diazacyclobutan-  
dion-2,4 nach einem Umsatz von 5-70, vorzugsweise  
20 20-50 %, ohne vorgehende Desaktivierung des Kataly-  
sators aus dem Reaktionsgemisch durch Dünnschicht-  
destillation als Rückstand sowie Katalysator und Mono-  
meres als Destillat isoliert.

2. Verfahren nach Anspruch 1,  
25 dadurch gekennzeichnet,  
daß man als Katalysator Verbindungen der Formel



und Mengen von 0,01-5 Gew.%, vorzugsweise 0,5-2 Gew.%,  
verwendet.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man als Katalysator die Verbindung



5 verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man das aus dem Reaktionsgemisch zurückgewonnene,  
nicht umgesetzte Isophorondiisocyanat wieder in die  
10 Reaktion einsetzt.

5. Reines Uretdion des Isophorondiisocyanats, erhalten  
gemäß den Ansprüchen 1 - 4.

Verfahren zur Herstellung eines isocyanuratfreien Uretdions aus Isophorondiisocyanat sowie das danach hergestellte Uret-dion

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines isocyanuratfreien Uretdions des 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanats (Isophorondiisocyanat, IPDI) sowie das gemäß diesem Verfahren hergestellte Uretdion.

Während aromatisch substituierte Uretdione und ihre Herstellung durch Dimerisierung von aromatischen Isocyanaten mit tertiären Aminen bzw. Phosphinen als Katalysatoren bereits seit langem bekannt sind, werden erstaunlicherweise aliphatisch substituierte Uretdione dagegen erst in der DE-OS 1 670 720 zum ersten Mal beschrieben.

Die gemäß der Lehre der DE-OS 1 670 720 aus Isocyanaten hergestellten aliphatischen Uretdione enthalten allerdings in beträchtlichem Maß die entsprechenden Isocyanurate als "Verunreinigung" (Beispiel 1 ca. 40% Butylisocyanurat; Beispiel 2a 49% Ethylisocyanurat, 2b 59% Ethylisocyanurat, 2c 79% Ethylisocyanurat).

Auch bei der Dimerisierung des Isophorondiisocyanats entsprechend dem in der DE-OS 1 670 720 beschriebenen Verfahren wird kein reines Uretdion sondern nur ein Gemisch von Reaktionsprodukten erhalten, das maximal aus 80% IPDI-Uretdion besteht. Der Rest ist nicht abtrennbares Isophorondiisocyanat-Isocyanurat.

Die DE-OS 1 934 763 befaßt sich ausschließlich mit der Oligomerisierung von IPDI mit tertiären Phosphinen. Die gemäß der Lehre dieser DE-OS erhaltenen Reaktionsprodukte bestehen aus ca. 60 Gew.T. dimeren (in der Hitze spaltbarem) und ca. 40 Gew.T. trimerem bzw. höheroligomerisiertem (in der Hitze nicht mehr spaltbarem) IPDI. Durch geeignete Verfahrensvarianten (z.B. niedriger Umsatz) kann der Dimer-Anteil noch auf ca. 80 Gew.T. erhöht werden. Eine weitere Erhöhung des Uretdiongehalts ist nicht mehr möglich, da der Katalysator (tert. Phosphine) nicht nur die Dimerisierung, son-

dem auch die Trimerisierung des IPDI zum entsprechenden Isocyanurat katalysiert.

Mit den zum Stand der Technik gehörenden Dimerisierungskatalysatoren gemäß den DE-OSsen 1 670 720 und 1 934 763 war es bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich, ein isocyanuratfreies Uretidion des IPDI herzustellen, d.h. es lag stets ein Gemisch von Uretidion und Isocyanurat bzw. deren höheren Oligomeren vor. Ein solches isocyanuratfreies Uretidion des IPDI ist aber von großem Interesse, da hiermit eine wirtschaftliche und gezielte Weiterreaktion mit Diolen zur Herstellung von wertvollen Ausgangsverbindungen für die Polyurethanchemie erst möglich wird.

Durch die vorliegende Erfindung wurde nun ein Weg gefunden, der zu einem Uretidion des IPDI hoher Reinheit (>98%) führt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines isocyanuratfreien Uretidions aus Isophorondiisocyanat, welches in der Hitze zu über 98% wieder in Isophorondiisocyanat rückspaltbar ist, dadurch gekennzeichnet, daß man Isophorondiisocyanat gegebenenfalls in einem inerten organischen Lösungsmittel mit Hilfe eines Katalysators der allgemeinen Formel



wobei

m = 0, 1, 2

X: Cl, OR, R

R: gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aryl-, gegebenenfalls alkylsubstituierte Cycloalkylreste und 2(R-1H) Bestandteile eines gemeinsamen Ringes bedeuten

bei Temperaturen von 0-80°C vorzugsweise 10-30°C dimerisiert, und das gebildete 1,3-Diazacyclobutandion-2,4 nach einem Umsatz von 5-70%, vorzugsweise 20-50%, ohne vorgehende Desaktivierung des Katalysators aus dem Reaktionsgemisch durch Dünnschichtdestillation als Rückstand sowie Katalysator und Monomeres als Destillat isoliert.

Die Katalysatoren werden in Mengen von 0,01-5 Gew.%, vorzugsweise 0,5- 2 Gew.% eingesetzt. Besonders geeignete Verbindun-

gen entsprechen der Formel  $P(NR_2)_3$ , wobei R die anspruchsgemäß angegebene Bedeutung hat, z.B.  $P(N(CH_3)_2)_3$ . Als Alkylreste können solche mit 1-8 C-Atomen, als Aralkylreste z.B. Benzyl- oder Phenylethyl- und als Cycloalkylreste z.B. Cyclohexyl- oder Cyclopentyl- stehen.

Die Herstellung der P-Verbindungen wird in Houben-Weyl, Bd. V, Seite 108 beschrieben.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die erfindungsgemäß hergestellten reinen Urettdione des Isophorondiisocyanats; sie liegen nicht als Gemisch sondern in praktisch isocyanuratfreier Form vor.

Das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren aus IPDI hergestellte Urettdion kann oligomere, d.h. bis zu vier Urettdionringe enthalten, ist aber in jedem Fall zu mindestens bzw. mehr als 98% in IPDI rückspaltbar.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt in zwei Stufen, wobei

- a) in der 1. Stufe mit Hilfe des beschriebenen Katalysators bis zu einem Umsatz, der die Förderung des Reaktionsgemisches im flüssigen Zustand (bei RT) noch zuläßt (ca. 40-60% IPDI-Umsatz), dimerisiert wird und
- b) in einem 2. Schritt das nicht umgesetzte IPDI mit dem Katalysator durch Dünnschichtdestillation vom Reaktionsprodukt abgetrennt wird.

Das abdestillierte IPDI (plus Katalysator) kann wieder zur Reaktion eingesetzt werden.

Die Reaktionstemperatur liegt in einem Bereich von 0-80°C, vorzugsweise 10-30°C. Bei höheren Temperaturen macht sich deutlich die katalytische Umwandlung des Urettdions des IPDI in das entsprechende Isocyanurat bemerkbar.

Die erforderliche Katalysatormenge hängt sehr von der Art des eingesetzten Katalysators und der angewandten Temperatur ab. Mengen von 0,05-5 Gew.% bezogen auf das eingesetzte IPDI sind im allgemeinen ausreichend. Bevorzugt finden 0,5-2 Gew.% Phosphorigsäuretriamide Anwendung. Die Reaktionszeit, die Zeit in der z.B. 40-60 Gew.% IPDI umgesetzt sind, hängt (bei konstanter Temperatur) in hohem Maß von der Konzentration sowie von der Art des eingesetzten Katalysators ab. Sie be-

trägt in der Regel 8-60 h. Die Reaktion kann in polaren Lösungsmitteln wie Estern, Chlorkohlenwasserstoffen, Ethern und Ketonen, oder lösungsmittelfrei durchgeführt werden. Bevorzugt arbeitet man lösungsmittelfrei.

5 Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt, wie bereits angeführt, durch Dünnschichtdestillation bei 125-150°C und 0,01-0,5 Torr.

10 Das erfindungsgemäß hergestellte reine Uretdion des IPDI ist bei RT hoch viskos ( $>10^6$  m Pas; bei 60°C: 13.000 m Pas, bei 80°C: 1.100 m Pas). Sein NCO-Gehalt liegt im Bereich von 16,8-18%; d.h., daß mehr oder minder hohe Anteile oligomerer Uretdione des IPDI im Reaktionsprodukt vorliegen müssen.

15 Der Monomergehalt liegt bei  $<1\%$ . Der NCO-Gehalt des Reaktionsprodukts nach dem Erhitzen auf 180-200°C beträgt 37,1-37,7 Gew.% NCO.

20 Das IR-Spektrum des Uretdions des IPDI zeigt neben einer intensiven Bande bei  $2.260\text{ cm}^{-1}$  (N=C=O-Valenzschwingung) eine ebenfalls sehr intensive breite Bande bei  $1.760\text{ cm}^{-1}$ , die der C=O-Valenzschwingung des Uretdionrings zuzuordnen ist. Die für den Isocyanuratring charakteristische Bande bei  $1.690\text{ cm}^{-1}$  tritt nicht auf.

25 Das Uretdion des IPDI soll als Zwischenprodukt zur Herstellung von Kunststoffen, Lacken und Schaumstoffen Verwendung finden. Es ist deshalb besonders wertvoll, weil es seines niedrigen Dampfdruckes wegen physiologisch ungefährlich ist und weil es gestattet, die im Uretdionring festgelegten Isocyanatgruppen durch Anwendung höherer Temperaturen wieder freizusetzen.

30 In besonderem Maße eignet es sich zur Herstellung von lösungsmittelhaltigen sowie lösungsmittelarmen Ein- und Zweikomponenten-Lacken, wie z.B. Coil Coating- und High Solid-Lacken, ferner für Polyurethan-Pulverlacke sowie für lösungsmittelfreie Ein- und Zweikomponenten-Beschichtungen.

40 Beispiel 1:

200 kg Isophorondiisocyanat und 2 kg Tris-(dimethylamino)-phosphin wurden in einem Reaktor bei Raumtemperatur 24 h zur Reaktion gebracht. Nach dieser Zeit betrug der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches ca. 30%. Ohne vorherige Desaktivie-

5 rung des Katalysators wurde dieses Gemisch im Dünnschichtverdampfer aufgearbeitet. Das abdestillierte Isophorondiisocyanat, das nahezu quantitativ den Katalysator enthielt, wurde mit Frisch-Isophorondiisocyanat auf 200 kg ergänzt und wieder bis zu einem NCO-Gehalt von 30% stehen gelassen und anschließend wieder der Dünnschichtverdampfung zugeführt.

10 Für die Abtrennung des nicht umgesetzten Isophorondiisocyanats vom Isophorondiisocyanat-Uretidion stand eine Anlage mit zwei hintereinander geschalteten Dünnschichtverdampfern zur Verfügung. Folgende Bedingungen haben sich für die Isophorondiisocyanat-Abtrennung als optimal erwiesen.

	Verdampfer I	Verdampfer II
Zulauf	33 l/h . m <sup>2</sup> Aust.fl.	
Heißl-Eintritt	154°C	156°C
Heißl-Austritt	150°C	155°C
Vakuum	5,8 Torr	0,03 Torr
Destillat (% d. Zulaufs)	ca. 34%	ca. 35%
Reaktionsprodukt	17,5%	
NCO-Gehalt	37,5%*	
NCO-Gehalt n. Erhitzen auf 180°C, 1/2 h	> 10 <sup>6</sup> mPas	
Viskosität bei RT	125 . 10 <sup>3</sup> mPas	
bei 40°C	13 . 10 <sup>3</sup> mPas	
bei 60°C	farblos bis leicht gelblich	
Farbe		
* = Isophorondiisocyanat-Uretidion-Gehalt > 99%		

15 Beispiel 2:

1.000 Gew.T. Isophorondiisocyanat und 20 Gew.T. Tris-(dimethylamino)-phosphin wurden 10 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. In dieser Zeit sank der NCO-Gehalt von 37,8% (reines Isophorondiisocyanat) auf ca. 31%. Ohne vorherige Desaktivierung des Katalysators wurde das Reaktionsgemisch bei 20 140°C/0,1 Torr im Dünnschichtverdampfer destilliert. Der Rückstand hatte einen NCO-Gehalt von 17,1%; beim Erhitzen auf 180°C (1/2 h) wurde ein NCO-Gehalt von 37% gefunden.

25 Beispiel 3:

1.000 Gew.T Isophorondiisocyanat und 20 Gew.T. Phosphorigsäure(bisdimethylamid)-chlorid wurden gemischt und 30 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit betrug der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches 32,5% NCO. Die Aufarbeitung erfolgte wie im Beispiel 2. Der Rückstand enthielt 30 16,8% NCO; beim Erhitzen auf 180°C (1/2 h) wurde ein NCO-Gehalt von 37,2% gefunden.



- 2 -  
- 8 -Beispiel 4:

1.000 Gew.T. Isophorondiisocyanat und 20 Gew.T. Phosphorigsäuremethylester-bis-(diethylamid) wurden gemischt und 40 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit betrug der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches 33,2%. Die Aufarbeitung erfolgte wie im Beispiel 2. Der Rückstand enthielt 17,0% NCO; beim Erhitzen auf 180°C (1/2 h) wurde ein NCO-Gehalt von 37,7% NCO gefunden.

10 Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel):

1.000 Gew.T. Isophorondiisocyanat und 10 Gew.T. Tributylphosphin wurden in einem Reaktor bei Raumtemperatur stehen gelassen. Da keine merkbare Reaktionswärme abgeführt werden mußte, war Rühren nicht erforderlich. Nach 40 h betrug der NCO-Gehalt der Reaktionsmischung ca. 30% NCO (= 45% Isophorondiisocyanat-Umsatz). Das Reaktionsgemisch, das noch niedrig viskos war, wurde ohne vorherige Desaktivierung des Katalysators der Dünnschichtdestillation zugeführt. Isophorondiisocyanat wurde bei 135°C/0,1 Torr vom Reaktionsprodukt abdestilliert. Der Rückstand hatte einen NCO-Gehalt von 17,4% NCO. Beim Erhitzen des Rückstands auf 180°C (1/2 h) wurde ein NCO-Gehalt von 33,5% NCO gefunden, d.h. daß das Reaktionsprodukt aus ca. 20 Gew.T. trimerem Isophorondiisocyanat und aus ca. 80 Gew.T. in der Hitze spaltbarem Isophorondiisocyanat bestand.